第 51 卷 第 6 期 2015 年 6 月 第693-700 页

金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.51 No.6 Jun. 2015 pp.693-700

Nb-Ti-Si-Cr 基超高温合金表面 $ZrSi_2$-$NbSi_2$ 复合渗层的组织及其抗高温氧化性能*

李 轩 郭喜平 乔彦强

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要 采用先磁控溅射Zr膜, 再Si-Y扩散共渗的方法, 在新型Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金表面制备了 $ZrSi_2$-$NbSi_2$ 复合渗层, 分析了渗层的显微组织及形成机制, 并研究了其在1250 ℃的恒温氧化行为. 结果表明, 1150, 1250和1350 ℃下Si-Y共渗4 h所制备的渗层具有相似的显微组织, 均主要由 $ZrSi_2$ 外层, $(Nb, X)Si_2$ (X=Ti, Cr, Zr和Hf)中间层和 $(Ti, Nb)_5Si_4$ 内层组成. 恒温氧化实验结果表明, 所制备的渗层具有优异的抗高温氧化性能. 氧化时渗层表面形成了由 SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$ 和 Cr_2O_3 混合组成的致密氧化膜, 能够在1250 ℃空气中保护基体合金至少100 h不被氧化.

关键词 Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金, $ZrSi_2$-$NbSi_2$ 复合渗层, 组织形成, 抗氧化性能

中图法分类号 TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)06-0693-08

MICROSTRUCTURE AND OXIDATION BEHAVIOR OF $ZrSi_2$-$NbSi_2$ MULTILAYER COATINGS ON AN Nb-Ti-Si-Cr BASE ULTRAHIGH TEMPERATURE ALLOY

LI Xuan, GUO Xiping, QIAO Yanqiang

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: GUO Xiping, professor, Tel: (029)88494873, E-mail: xpguo@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51371145, 51431003 and U1435201), Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities of China (No.B080401) and Fund of State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU (No.116-QP-2014)

Manuscript received 2014-09-09, in revised form 2015-04-07

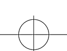
ABSTRACT The rather poor oxidation resistance of Nb-Si base ultrahigh temperature alloys has seriously limited their practical applications at high temperatures. Niobium disilicide coatings, especially those modified by reactive elements (RE) such as Zr and Y, have been shown to possess good anti-oxidation properties at high temperatures due to the formation of a protective RE-containing SiO_2 scale. Halide activated pack cementation (HAPC) is one of the most widely used techniques for preparing protective coatings on Nb-Si base ultrahigh temperature alloys, because compact coatings and metallurgical substrate/coating bonds can be obtained with using this technique. However, only a very limited amount of Zr and Y can be diffused into the coatings by a single co-deposition pack cementation process as a result of their large atomic radii and high melting points. To solve this problem, a method such as magnetron sputtering, which can be used for producing overlay coatings with different composition ratios of coating elements, seems to be feasible. In the present study, $ZrSi_2$-$NbSi_2$ multilayer coatings were prepared on an Nb-Ti-Si-Cr base ultrahigh temperature alloy by first magnetron sputtering 2 μm thick Zr-film, and then Si-Y

* 国家自然科学基金项目51371145, 51431003和U1453201, 高等学校学科创新引智计划项目B080401和凝固技术国家重点实验室自主研究课题项目116-QP-2014资助

收到初稿日期: 2014-09-09, 收到修改稿日期: 2015-04-07

作者简介: 李 轩, 男, 1982年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00498



co-deposition at respectively 1150, 1250 and 1350 ℃ by HAPC process. The structures and formation processes, as well as the static oxidation behavior of the coatings were investigated. The results show that the coating prepared at respectively 1150, 1250 and 1350 ℃ had similar structures, consisting of a $ZrSi_2$ outer layer, a (Nb, *X*)Si_2 (*X*=Ti, Cr, Zr and Hf) middle layer and a $(Ti, Nb)_5Si_4$ inner layer. However, the higher co-deposition temperature (1350 ℃) could cause cracks at the interfaces between the constituent layers of the coatings. The formation of the coating was dominated by inward diffusion of Si, accompanied with a certain degree of outward diffusion of Nb, Ti and Cr from the base alloy during the second Si-Y co-deposition process. The oxidation tests demonstrated that the $ZrSi_2$-$NbSi_2$ multilayer coating possessed excellent oxidation resistance. After oxidation, a dense scale consisting of SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$ and Cr_2O_3 formed on the coating, which can protect the base alloy from oxidation at least for 100 h at 1250 ℃ in air.

KEY WORDS Nb-Ti-Si-Cr base ultrahigh temperature alloy, $ZrSi_2$-$NbSi_2$ multilayer coating, structural formation, oxidation-resistant performance

Nb-Si基超高温合金由于具有高熔点、低密度及优良的高温强度等一系列优点而具有巨大的应用潜力. 但该类合金较差的抗高温氧化性能严重制约了其作为高温结构材料在实际中的应用[1,2]. 多元合金化虽然能够有效提高其抗高温氧化性能, 但该方法存在局限性: 大量合金化元素的添加会降低合金的综合性能, 如高温强度和熔点[3,4]. 除合金化外, 表面涂层技术也是一种能够有效提高Nb-Si基合金抗高温氧化性能的方法. 与合金化不同, 表面涂层技术在改善合金抗氧化性能的同时对其力学性能的影响较小, 是促进Nb-Si基多元超高温合金取得实际应用的有效手段[5~8].

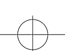
在Nb-Si基合金的防护涂层中, $NbSi_2$涂层由于具有密度低、熔点高、热稳定性良好等优异的特性得到了广泛的关注. 但是, 单纯的$NbSi_2$涂层无法满足Nb-Si基合金在高温有氧环境下长时间的使用要求[6,9]. 已有的研究[6,10~12]表明, 导致单纯$NbSi_2$涂层失效的主要原因可以归结为: (1) $NbSi_2$涂层由于本身脆性较大而容易产生裂纹, 为O的向内扩散提供了便利; (2) 氧化时生成的SiO_2与涂层热膨胀系数的不匹配会导致冷却过程中氧化膜剥落; (3) 长时间氧化时涂层内Si的消耗 (向空气/氧化膜界面的外扩散和向基体合金的内扩散) 导致残余涂层内Si的贫化, 从而无法满足持续形成致密SiO_2氧化膜的需要. 针对上述失效机制, 国内外的学者做了大量旨在改善$NbSi_2$涂层韧性、减少氧化膜/涂层应力以及延缓Si消耗等方面的研究工作, 并且取得良好的进展[8,13,14]. 目前, 研究的热点集中在向涂层内添加改性元素, 特别是活性元素如Zr, Y等, 利用活性元素的活性效应对涂层及氧化膜的结构进行改善[15~17]. Tian和Guo[16]制备了Y改性的硅化物涂层, 发现氧化时存在于SiO_2中的Y能够有效抑制Cr的外扩散, 与单一的渗硅涂层相比, Y改性涂层的抗高温氧化性能显著提高. Hong等[17]研究了Zr对Pt改性的铝化物涂层抗循环氧化性能的影响, 结果表明, 与单独Pt改性铝化物涂层相比, Zr的添加能够在氧化膜/涂层之间形成钉扎效应, 显著增加氧化膜的黏附力, 从而有效提高涂层的抗循环氧化性能.

扩散渗是一种原位化学气相沉积技术, 具有灵活方便、生产成本低、可重复性强等一系列优点, 同时, 采用该方法制备的涂层与基体合金之间的结合力较强, 适用于Nb-Si基超高温合金表面涂层的制备[14~16,18]. 但是由于Zr和Y的原子半径较大且熔点较高, 扩散进入渗层较为困难, 因此采用Si-Zr-Y扩散共渗的方法所制备的渗层内Zr和Y的含量较低, 且Zr和Y主要分布于渗层表层[19]. 而磁控溅射方法能够有效地实现大原子半径元素在合金表面的沉积[20]. 本工作采用先表面磁控溅射Zr膜, 然后Si-Y扩散共渗的方法, 结合磁控溅射和扩散渗工艺各自的特点, 在Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金表面制备出了组织致密、Zr含量较高、与基体结合紧密并具有较强抗高温氧化能力的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层, 为研究和实现Nb-Si基超高温合金在未来的应用提供支持.

1 实验方法

实验所用的Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金锭通过真空自耗电弧熔炼法制备, 其名义成分(原子分数, %)为Nb-29Ti-8Si-11Cr-4Hf-3Al. 从母合金锭中切取7 mm×7 mm×7 mm的试样, 用SiC水砂纸依次对试样各表面打磨至1000号, 然后在丙酮中超声波清洗10 min后冷风吹干备用.

Zr-Y改性硅化物复合渗层的制备流程如图1所示. 首先采用JGP-450型磁控溅射仪进行Zr膜的制备, 所沉积的Zr膜厚度为2 μm. 具体的工艺参数为: 本底真空6.6×10^{-4} Pa, 溅射气压1.0 Pa, 溅射功率80 W,



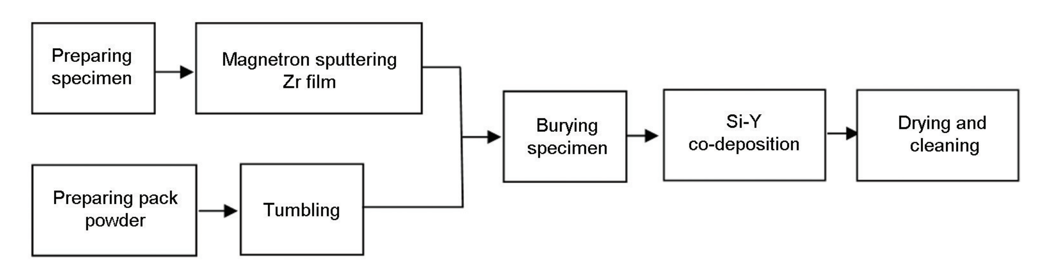


图 1　Zr-Y 改性硅化物复合渗层的制备工艺

Fig.1 Preparation processes of the Zr-Y modified slicide compound coatings

靶基间距 6 cm.

Si-Y 扩散共渗在自行设计的高温高真空可控气氛扩散渗炉内进行. 具体的制备工艺为: 将沉积有 Zr 膜的试样埋入装有渗剂的坩埚内并密封, 然后将坩埚置于扩散渗炉内抽真空至 3.0×10^{-2} Pa 后开始加热, 系统加热到 400 ℃时充 Ar 进行保护. 结合本课题组前期的研究结果[7,14,16,19,21], 选取渗剂组分(质量分数, %)为 10Si-3Y_2O_3-5NaF-82Al_2O_3, 渗剂质量为 50 g, 并采用 QM-1SP4-CL 行星式球磨机球磨 4 h, 共渗温度分别为 1150, 1250 和 1350 ℃, 保温时间为 4 h.

采用自行研制的恒温氧化炉进行渗层试样的恒温氧化实验, 实验在 1250 ℃的空气中进行, 氧化时间为 100 h. 采用 Panalytical X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD) 确定渗层及氧化膜的相组成, 利用 Supra-55 扫描电镜(SEM) 观察渗层和氧化膜组织形貌, 并利用 INCA 能谱仪(EDS) 确定其微区成分.

2　实验结果与讨论

2.1　$ZrSi_2$-$NbSi_2$ 复合渗层的显微组织

图 2 给出了表面磁控溅射 2 μm 厚 Zr 膜后, 分别经 1150, 1250 和 1350 ℃ Si-Y 共渗 4 h 所制备的 $ZrSi_2$-$NbSi_2$ 复合渗层的横截面组织的 SEM-BSE (背散射电子) 像和主要组成元素的分布曲线. 可以看出, 不同共渗温度下所制备的渗层具有相似的 3 层结构, 均由厚约 5 μm 的灰白色外层、较厚的浅灰色中间层和厚约 8 μm 的内层组成. 由图 2b, d 和 f 所示的横截面 EDS 成分分布曲线可以看出, 各渗层中的元素分布也具有相似特征: 灰白色外层中 Zr 和 Si 的原子百分比满足 Zr∶Si≈1∶2, 结合图 3 所示的渗层表面 XRD 谱(由于各渗层具有相似的结构和成分分布, 本工作只给出了 1250 ℃所制备渗层的 XRD 谱) 及 Zr-Si 二元相图[22]可知, 各渗层的外层均主要由 $ZrSi_2$ 相组成. 各渗层中间层内 Nb 和 Si 的原子百分比满足(Nb+X)∶Si≈1∶2 (X=Ti, Cr, Zr 和 Hf), 而内层的成分均满足(Ti, Nb)$_5$Si$_4$ 相的分子式, 结合图 3 所示的渗层中间层和内层的 XRD 谱(将渗层由表面分别打磨约 20 和 67 μm, 然后进行 XRD 分析) 以及 Nb-Ti-Si 相图[23,24]可知, 各渗层中间层主要为(Nb, X)Si_2, 内层主要由(Ti, Nb)$_5$Si$_4$ 相组成. 由图 2 还可以看出, 共渗温度的升高虽然不会对渗层的结构产生明显影响, 但会导致渗层厚度显著增加: 当共渗温度由 1150 ℃增加至 1350 ℃时, 渗层厚度由约 65 μm 增加到约 120 μm. 同时, 1350 ℃所制备的渗层中各层的界面处出现了大量的裂纹, 特别是 $ZrSi_2$ 外层还发生了明显的破碎.

表 1 给出了 1250 ℃下 Si-Y 共渗 4 h 所制备的渗层中 $ZrSi_2$ 外层与(Nb, X)Si_2 中间层界面处组织的 EDS 分析结果. 可以看出, $ZrSi_2$ 外层中存在 Nb 和较高含量的 Ti 和 Cr (图 2c 中点 1), 在界面处 Zr, Nb, Ti 和 Cr 的含量均较高(图 2c 中点 2), 同时 (Nb, X)Si_2 中间层内 Zr 的含量约为 1.1% (图 2c 中点 3, 原子分数, 下同). 上述结果表明, 在 Si-Y 共渗过程中发生了一定程度的 Nb, Ti 和 Cr 的外扩散和 Zr 的内扩散. 这些元素的互扩散能够在渗层各层界面处及渗层与基体合金之间形成元素的梯度分布, 从而在一定程度上减小渗层内部及渗层与基体合金之间的内应力, 使得渗层界面具有更优的结合强度和抗剥落性能[25].

2.2　$ZrSi_2$-$NbSi_2$ 复合渗层的组织形成

扩散渗本质上是一种化学气相沉积技术, 主要通过被渗元素的原子在基体合金内的固相反应扩散形成渗层[18,26]. 因此, 渗层的形成与被渗元素的原子以及基体合金内各元素原子的扩散行为密切相关. 为了进一步研究高温下 Zr 膜与基体合金间元素的互扩散行为, 对表面磁控溅射 2 μm 厚 Zr 膜的试样进行了 1250 ℃保温 4 h 的互扩散处理. 图 4 给出了 Zr 膜与基体合金扩散界面的 SEM-BSE 像和主要组成元素的分布曲线. 可以看出, 在 Zr 膜与基体合金之间形成了明显的厚约 3 μm 的互扩散区, 在该互扩散区内, Nb, Zr, Ti 和 Cr 的含量均较高, 且沿截面方向呈明显的梯度分布趋势; 在 Zr 膜内能够检测到

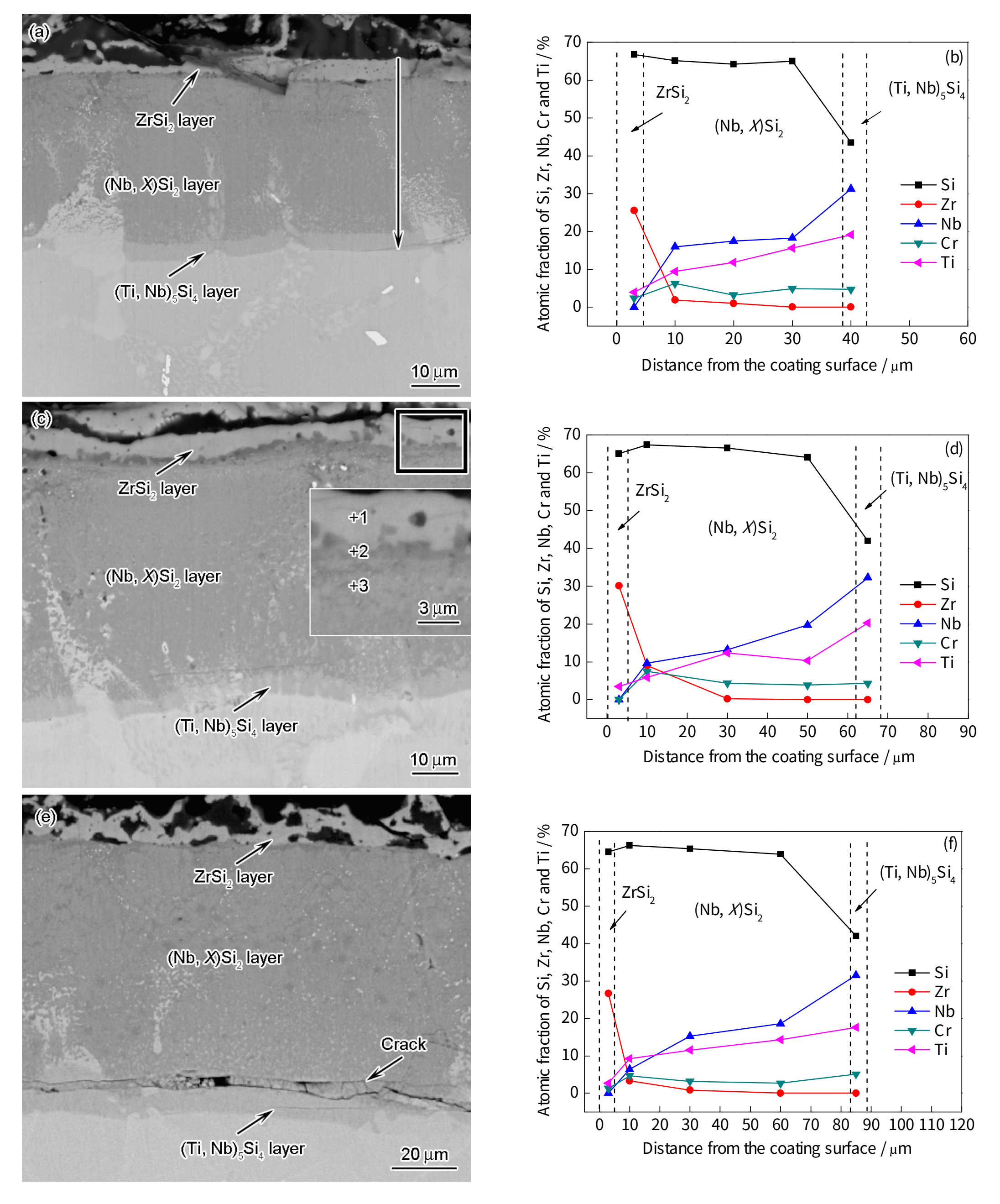


图2 不同Si-Y共渗温度下制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层横截面组织的SEM-BSE像和主要组成元素的分布曲线

Fig.2 Cross-sectional SEM-BSE images (a, c, e) and element concentration profiles (b, d, f) of the $ZrSi_2$-$NbSi_2$ multilayer coatings prepared at 1150 ℃ (a, b), 1250 ℃ (c, d) and 1350 ℃ (e, f) for 4 h (X=Ti, Cr, Zr, Hf) (Vertical arrow in Fig.2a represents the analyses direction for the elements in Fig.2b, and inset in Fig.2c shows the enlarged view of square area)

较高含量的Ti, Cr和Nb, 但没有Si的存在; 而在基体合金内Zr的含量只有约1.2%, 且主要存在于基体合金的表层区域. 上述表明, 渗层的形成主要以Si的内扩散为主, 同时伴随着一定程度的基体合金元素Nb, Ti和Cr的外扩散, 而Zr在基体合金内的扩散速度较为缓慢.

物质的熔点T_m是其扩散激活能Q的一个重要参量[27], Zr的熔点(2125 K)远高于Si (1685 K), 根据经验关系式Q=32T_m, 可知Zr扩散所需的激活能远大于Si, 即Zr的扩散系数远小于Si[28,29]. 而物质的扩散过程遵循Fick扩散第一定律和第二定律, 扩散过程中原子的平均扩散距离L为[27]:

$$L = C(Dt)^{1/2} \quad (1)$$

式中, t为扩散时间, C为几何因素所决定的常数, D为扩散系数. 因此, 渗层的生长以Si的内扩散为主, 而Zr的扩散比Si更难以进行, 扩散距离也更短.

在渗层生长的初始阶段, 吸附在试样表面的Si将首先与最外层的Zr膜发生如下反应:

$$Zr + 2Si \rightarrow ZrSi_2 \tag{2}$$

当Zr膜全部转化为$ZrSi_2$后, 继续向内扩散的Si将与Nb-Ti-Si-Cr基体发生反应. 需要说明的是, 由于Ti_5Si_4相的生成焓(−597 kJ/mol)[30]低于$NbSi_2$相和$TiSi_2$相的生成焓(分别为−161[31]和−160[32] kJ/mol), 因此, 渗入的活性Si原子首先与基体中的Nb, Ti等元素发生反应:

$$4Si + 5(Ti,\ Nb) \rightarrow (Ti,\ Nb)_5Si_4 \tag{3}$$

生成$(Ti, Nb)_5Si_4$ (1250 ℃时Nb在Ti_5Si_4相中的固溶度大于47%[24])并与继续扩散进入的Si原子发生反应:

$$(Ti,\ Nb)_5Si_4 + 6Si \rightarrow 5(Nb,Ti)Si_2 \tag{4}$$

随Si的持续扩散进入, $(Ti, Nb)_5Si_4$将作为扩散前沿向基体合金内推进. 而在Si的内扩散过程中, 其扩散系数与温度的关系可以用Arrhenius公式[27]进行描述:

$$D = D_0 \exp(-Q/(RT)) \tag{5}$$

式中, D_0为扩散常数, R为摩尔气体常数, T为热力学温度. 即温度的升高会导致Si的扩散速率呈指数增加, 并由此导致渗层厚度的显著增加.

需要指出的是, 反应(2)~(4)均会导致体积膨胀, 并且不同反应导致的体积膨胀并不相同, 例如反应(2)导致的体积膨胀约为2.15%, 而反应(4)导致的体积膨胀约为2.35%. 体积膨胀的这种差异会在渗层与基体合金的界面和渗层各层之间的界面处引入较大的内应力. 同时, 渗层各层之间以及渗层与基体合金之间还存在热膨胀系数的差异, 这种差异也会在渗层冷却过程中引入内应力. 由共渗温度升高而导致的渗层厚度的增加以及生长速度的加快均会加剧这种内应力的产生, 继而导致渗层内特别是各层界面处产生裂纹. 因此, 在1150和1250 ℃下

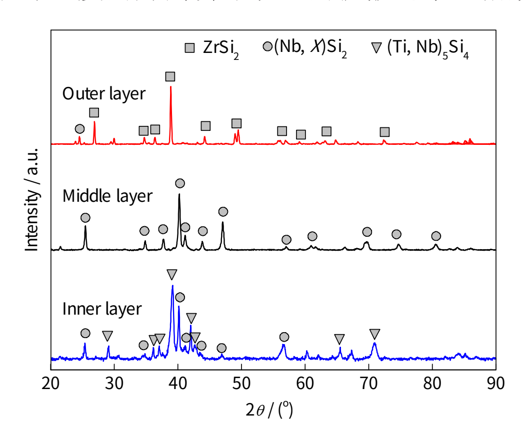
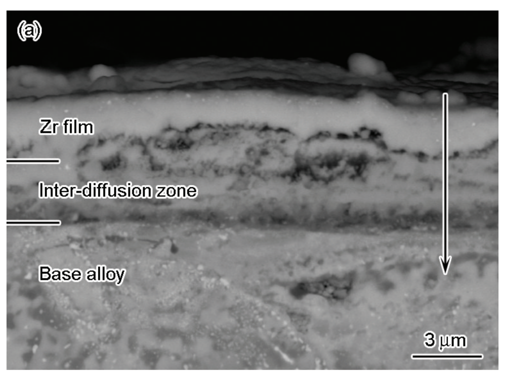


图3　1250 ℃下Si-Y共渗4 h所制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层表面、中间层和内层的XRD谱

Fig.3 XRD spectra on the surface, middle layer and inner layer of the $ZrSi_2$-$NbSi_2$ multilayer coating prepared at 1250 ℃ for 4 h



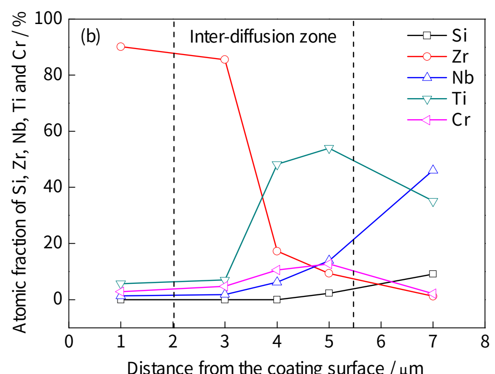


图4　1250 ℃, 4 h互扩散后Zr膜与基体合金界面的SEM-BSE像和成分分布曲线

Fig.4 Cross-sectional SEM-BSE image (a) and element concentration profile (b) of the interface between the Zr film and base alloy after inter-diffusion at 1250 ℃ for 4 h (Vertical arrow in Fig.4a represents the analyses direction for the elements in Fig.4b)

表1　图2c中点1~3所示位置的EDS分析结果

Table 1 EDS analysis results of the sites marked by pluses with numbers of 1~3 in Fig.2c


(atomic fraction / %)

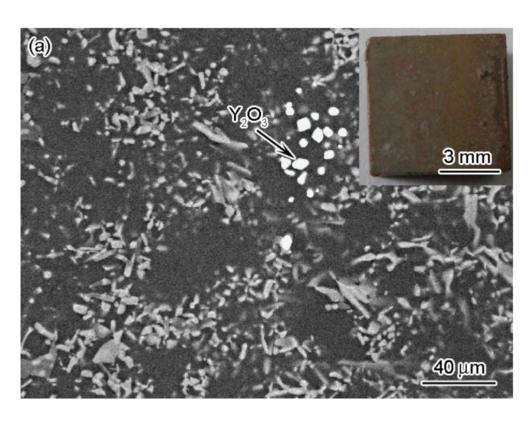
Point	Nb	Si	Ti	Al	Cr	Zr	Y	Hf
1	0.8	66.2	3.9	–	2.3	25.5	0.7	0.6
2	4.5	67.3	9.9	0.4	10.2	5.9	0.7	1.1
3	15.9	65.1	8.0	–	8.1	1.1	0.6	1.2

Si-Y共渗4 h所制备的渗层较为完整和致密，而1350 ℃所制备的渗层界面处存在大量裂纹甚至剥落. 但是，较厚的渗层同时也能够提高渗层在氧化时的抗退化能力，并且较高的共渗温度有利于元素在渗层各层界面处的相互扩散，因而在控制渗层厚度的前提下尽可能提高共渗温度有利于提高渗层的抗高温氧化性能. 基于上述原因，本工作选取1250 ℃下Si-Y共渗4 h所制备渗层进行恒温氧化实验.

2.3 $ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层的高温氧化行为

图5给出了磁控溅射Zr膜后，在1250 ℃下Si-Y共渗4 h所制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层试样在1250 ℃空气中恒温氧化100 h后的宏观形貌、表面SEM-BSE像和XRD谱. 可以看出，经1250 ℃氧化100 h后，试样表面的渗层依然保持完整，所形成的氧化膜组织致密；表面XRD谱(图5b)显示，氧化膜主要由SiO_2, TiO_2和$ZrSiO_4$相混合组成. 这表明所制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层具有优异的抗高温氧化性能，能够在1250 ℃的空气中保护基体合金至少100 h不被氧化.

图6给出了1250 ℃氧化100 h后渗层横截面的SEM-BSE像. 可以看出，渗层中的$ZrSi_2$外层已经完全消失，在表面形成了一层约30 μm厚的组织致密的氧化膜. 该氧化膜主要由黑色的玻璃态组织、弥散分布于氧化膜外层的白色颗粒相和片状的灰色相以及连续分布于氧化膜底部的浅灰色相混合组成. 对上述各典型组织的EDS分析结果见表2. 可以看出，氧化膜中黑色玻璃态组织中Si的含量高达22.6%，表明其为SiO_2 (由于SiO_2主要以无定型态存在，因此虽然其在氧化膜内的含量较高，但XRD衍射峰并不强)；氧化膜外层的白色颗粒相中Zr和Si的含量分别约为14.1%和14.4%，而片状灰色相中的成分满足TiO_2的分子式，结合氧化膜表面XRD谱(图5b)，可以确定该白色颗粒相主要为$ZrSiO_4$，片状的灰色相主要为TiO_2. 图7为反应$ZrO_2+SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4$在不同温度下的计算Gibbs自由能曲线. 可以



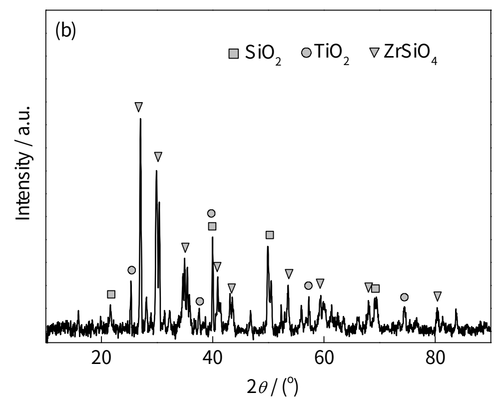


图5 1250 ℃下Si-Y共渗4 h所制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层试样在1250 ℃空气中氧化100 h后的宏观形貌、表面SEM-BSE像和XRD谱

Fig.5 SEM-BSE image (a) and XRD spectrum (b) of the surface of $ZrSi_2$-$NbSi_2$ multilayer coating after oxidation at 1250 ℃ for 100 h (Inset shows the macrograph morphology of the coated specimen after oxidation)

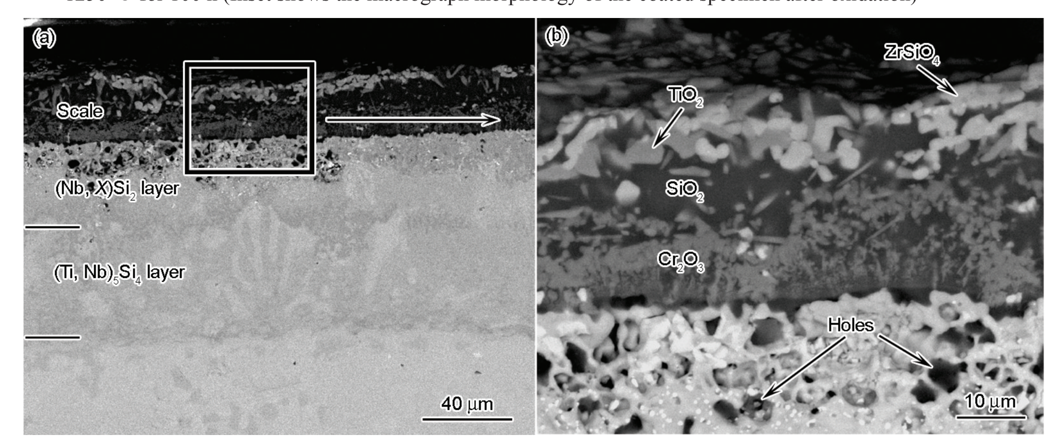


图6 1250 ℃空气中氧化100 h后氧化膜及残余渗层横截面的SEM-BSE像

Fig.6 Low (a) and locally high magnified (b) cross-sectional SEM-BSE images of the coating after oxidation at 1250 ℃ for 100 h



表 2　图6b中典型相的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis results of the typical constituent phases of the scale in Fig.6b

(atomic fraction / %)

Constituent phase	Si	Zr	Ti	Al	Cr	Nb	Y	O
SiO_2	22.6	-	1.1	4.0	0.2	-	0.7	71.4
$ZrSiO_4$	14.4	14.1	1.0	1.1	0.4	0.6	0.3	68.1
TiO_2	0.4	1.1	22.4	0.7	0.4	1.1	-	73.9
Cr_2O_3	2.9	-	0.8	3.5	29.5	0.3	-	63.0

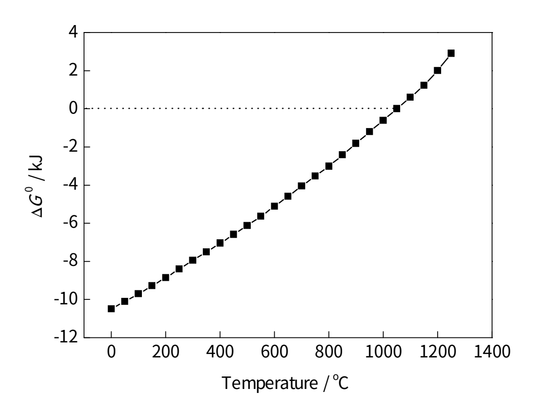


图 7　反应 $ZrO_2+SiO_2\rightarrow ZrSiO_4$ 在不同温度下的标准Gibbs自由能曲线

Fig.7 Calculated free energy changes for 1 mole of ZrO_2 to react with 1 mole of SiO_2 at different temperatures (ΔG^0—standard Gibbs free energy of formation of compound)

看出, $ZrSiO_4$满足在氧化过程中的热力学生成条件. Kaiser等[33]和Ebener等[34]也报道了$ZrSiO_4$在1200 ℃以上温度能够缓慢地形成. 由于$ZrSiO_4$的化学性质稳定, 且$ZrSiO_4$的生成能够导致约7%的体积收缩, 这在一定程度上能够减小氧化膜与剩余渗层之间由于热膨胀系数不匹配所导致的内应力, 有利于提高氧化膜的抗剥落能力. 分布于氧化膜底部的连续的灰色组织中Cr的含量约为29.5%, 可知其主要为Cr_2O_3. 这表明氧化过程中元素的外扩散受到抑制, 已有的研究[35]表明, 活性元素如Zr, Y等容易在氧化膜的晶界处富集, 阻碍Nb, Ti, Cr等金属元素向空气/氧化膜界面的外扩散, 使氧化过程中金属元素在氧化膜的外扩散占优转化为O^{2-}的内扩散占优. 由于O^{2-}在致密氧化膜内的扩散速率比金属元素明显偏低, 因此, 上述扩散机制的转变能够显著降低氧化膜的生长速率, 增加渗层的抗高温氧化性能[36].

从图6b还可以看出, 氧化膜下方的剩余渗层内出现了大量的孔洞, 且厚度比氧化前显著增加, 由约65 μm增加到约125 μm. 其中, $(Ti, Nb)_5Si_4$内层的厚度明显增加而$(Nb, X)Si_2$中间层的厚度则明显降低. 渗层的上述变化主要是由氧化过程中Si, Ti和Cr的外扩散, 以及Si持续向基体合金的内扩散所导致. 已有的研究[10]表明, 当渗层内Si的含量高于40%时, 能够生成连续的SiO_2氧化膜, 因此, 剩余渗层中$(Nb, X)Si_2$层依然存在说明所制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层还有进一步的抗氧化潜力.

3　结论

(1) 采用先磁控溅射Zr膜, 然后Si-Y扩散共渗的方法在Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金表面制备了$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层. 不同Si-Y共渗温度下制备的渗层具有相似的结构, 均主要由$ZrSi_2$外层, $(Nb, X)Si_2$中间层和$(Ti, Nb)_5Si_4$内层组成; 共渗层的厚度随着共渗温度的升高而显著增加, 但过高的共渗温度会导致渗层各层之间裂纹的产生.

(2) 渗层的形成以Si的内扩散为主, 同时伴随一定程度的基体合金中Nb, Ti和Cr的外扩散.

(3) 所制备的$ZrSi_2$-$NbSi_2$复合渗层具有优良的抗高温氧化性能. 氧化后渗层表面形成了由SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$和Cr_2O_3混合组成的致密的氧化膜, 能够在1250 ℃的空气中保护基体合金至少100 h不被氧化.

参考文献

[1] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, Subramaniam P R. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 2043

[2] Guo X P, Gao L M, Guan P, Kusabiraki K, Fu H Z. *Mater Sci Forum*, 2007; 539-543: 3690

[3] Murayama Y, Hanada S. *Sci Technol Adv Mater*, 2002; 3: 145

[4] Zelenitsas K, Tsakiropoulos P. *Mater Sci Eng*, 2006; A416: 269

[5] Vilasi M, Steinmetz J, Allemand B G. *J Adv Mater*, 2000; 32: 53

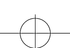
[6] Suzuki R O, Ishikawa M, Ono K. *J Alloys Compd*, 2002; 336: 280

[7] Tian X D, Guo X P. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 585
(田晓东, 郭喜平. 金属学报, 2008; 44: 585)

[8] Zhang P, Guo X P. *Corros Sci*, 2013; 71: 10

[9] Majumdar S, Sengupta T P, Kale G B, Sharma I G. *Surf Coat Technol*, 2006; 200: 3713

[10] Cockeram B V, Rapp R A. *Mater Sci Eng*, 1995; A192: 980



[11] Dzyadikevich Y V, Kitskai L I. *Powder Metall Met Ceram*, 1997; 36: 77

[12] Yoon J K, Kim G H, Han J H, Shon I J, Doh J M, Hong K T. *Intermetallics*, 2005; 13: 1146

[13] Christensen R J, Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Mater*, 1997; 45: 1761

[14] Qiao Y Q, Guo X P. *Appl Surf Sci*, 2010; 256: 7462

[15] Wang W, Yuan B F, Zhou C G. *Corros Sci*, 2014; 80: 164

[16] Tian X D, Guo X P. *Surf Coat Technol*, 2009; 204: 313

[17] Hong S J, Hwang G H, Han W K, Lee K S, Kang S G. *Intermetallics*, 2010; 18: 864

[18] Xiang Z D, Datta P K. *Acta Mater*, 2006; 54: 4453

[19] Li X, Guo X P. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1394
(李 轩, 郭喜平. 金属学报, 2012; 48: 1394)

[20] Kelly P J, Brien J O, Arnell R D. *Vacuum*, 2004; 74: 1

[21] Zhang P, Guo X P. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 821
(张 平, 郭喜平. 金属学报, 2010; 46: 821)

[22] Salpadoru N H, Flower H M. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 243

[23] Wang R C, Jin Z P, Liu C L. *J Cent South Univ Technol*, 2002; 33: 385
(王日初, 金展鹏, 柳春雷. 中南工业大学学报, 2002; 33: 385)

[24] Zhao J C, Jackson M R, Peluso L A. *Mater Sci Eng*, 2004; A372: 21

[25] Sanjib M, Indrakumar S, Indradev S, Parag B. *J Electrochem Soc*, 2008; 155D: 743

[26] Cockeram B V, Rapp R A. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 777

[27] Pan J S, Tong J M, Tian M B. *Fundamentals of Materials Science*. Beijing: Tsinghua University Press, 1998: 466
(潘金生, 仝建民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998: 466)

[28] Patil R V, Kale G B, Garg S P. *J Nucl Mater*, 1995; 223: 169

[29] Milanese C, Buscaglia V, Maglia F, Tamburini U A. *Acta Mater*, 2003; 51: 4837

[30] Colinet C, Tedenac J C. *Intermetallics*, 2010; 18: 1444

[31] Fernandes P B, Coelho G C, Ferreira F, Nunes C A, Sundman B. *Intermetallics*, 2002; 10: 993

[32] Pelleg J, Shor Y. *Microelectron Eng*, 2003; 69: 65

[33] Kaiser A, Lobert M, Telle R. *J Eur Ceram Soc*, 2008; 28: 2199

[34] Ebener S, Winter W. *J Eur Ceram Soc*, 1996; 16: 1179

[35] Moon D P. *Mater Sci Technol*, 1989; 5: 754

[36] Thanneeru R, Patil S, Deshpande S, Seal S. *Acta Mater*, 2007; 55: 3457

(责任编辑:肖素红)

